IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

Takaya Sato, et al.

Application No.: New U.S. Patent Application

Filed: December 15th, 2004 Attorney Dkt. No.: 040-113

For: CHARGING SYSTEM FOR A RAPID CHARGE BATTERY

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

December 15th, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

JAPANESE PATENT APPLICATION NO. 2002-237072, FILED August 15th, 2002. PCT PATENT APPLICATION NO. PCT/JP2003/009874, FILED August 4th, 2003.

In support of this claim, copy of said original foreign application is filed herewith, certified copy will be filed at a later date.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document(s).

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Apex Juris, pllc., Deposit Account No. 502069.

Man Man

Tracy M Helms

Respectfully sub

Registration No. 53,010

APEX JURIS, pllc 13194 Edgewater Lane Northeast Seattle, Washington 98125

Tel: 206-664-0314 Fax: 206-664-0329





PCT/JP03/09874

04.08.03

REC'D 1 9 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年 8月15日

出 願

特願2002-237072

Application Number: [ST. 10/C]:

[| P 2 0 0 2 - 2 3 7 0 7 2]

出 人 Applicant(s):

日清紡績株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



BEST AVAILABLE COPY 出訴番号



【書類名】 特許願

【整理番号】 020-431

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 急速充電電池用充電システム

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社

研究開発センター内

【氏名】 佐藤貴哉

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社

研究開発センター内

【氏名】 小林芳樹

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社

研究開発センター内

【氏名】 野津龍太郎

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社

研究開発センター内

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社

研究開発センター内

【氏名】 坂野紀美代

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社

研究開発センター内

【氏名】 五十部雅昭



【特許出願人】

【識別番号】

000004374

【氏名又は名称】 日清紡績株式会社

【代理人】

【識別番号】

100082418

【弁理士】

【氏名又は名称】

山口朔生

【選任した代理人】

【識別番号】 100099450

【弁理士】

【氏名又は名称】 河西祐一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

033569

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9711290

【プルーフの要否】

要



【書類名】明細書

【発明の名称】 急速充電電池用充電システム

【特許請求の範囲】

【請求項1】

公衆の場所で急速充電電池を充電する急速充電電池用充電システムにおいて、 急速充電電池用の充電装置と、

急速充電電池の劣化状態と充電レベルを測定し、表示する測定表示装置と、 充電料金を徴収する料金徴収装置とを備え、

急速充電電池の劣化状態を表示することを特徴とする、急速充電電池用充電システム。

【請求項2】

公衆の場所で急速充電電池を充電する急速充電電池用充電システムにおいて、 急速充電電池用の充電装置と、急速充電電池の劣化状態と充電レベルを測定し 、表示する測定表示装置とを有する充電処理装置と、

ユーザ情報を格納したデータベースと課金装置とを有する充電情報センターと を備え、

ユーザが充電処理装置を使用すると、充電処理装置と充電情報センターとで通信網を介して通信が行われることを特徴とする、急速充電電池用充電システム。

【請求項3】

請求項2に記載の急速充電電池用充電システムにおいて、

充電情報センターは、ユーザの急速充電電池の劣化状態を管理する管理装置を 備え、

管理装置は、急速充電電池の劣化状態が所定のレベル以下になると、充電処理 装置を介して報知することを特徴とする、急速充電電池用充電システム。



[0001]

【産業上の利用分野】

本発明は、携帯電話、パソコン、PDA、電動アシスト付き自転車、電気自動車、電動バイク、MDプレーヤー、CDプレーヤー、MP3プレヤーなどの携帯用音楽再生装置、デジタルカメラ、ビデオカメラ、ポータブルラジオ、ポータブルテレビなど種々の機器の電源として使用される急速充電電池を充電する充電システムに関するものである。

[0002]

【従来の技術】

一般に、充電電池は、特性が異なるため、充電電池ごとに適合する充電装置を持つ必要がある。そのため、外出して充電電池を使用する場合、充電装置を持ち歩く必要がある。しかも、充電電池の充電時間は、リチウム二次電池の場合、1.5時間~2.5時間からかかり、高速充電でも1時間を要している。そのため、外出先で充電することは、現実的に不可能である。また、充電装置は、主に個人が、充電電池ごとに充電装置を持つため、多数の充電装置を持つようになっている。

[0003]

【本発明の目的】

< イ > 本発明は、急速充電が可能な充電電池を充電するための充電システムを提供することにある。

<ロ>また、本発明は、充電電池の充電を公衆の場所で行えるようにすることにある。

[0004]

【問題を解決するための手段】

本発明は、公衆の場所で急速充電電池を充電する急速充電電池用充電システム



において、急速充電電池用の充電装置と、急速充電電池の劣化状態を測定し、表示する測定表示装置と、充電料金を徴収する料金徴収装置とを備え、急速充電電池の劣化状態を表示することを特徴とする、急速充電電池用充電システムにある(第1発明)。

本発明は、また、公衆の場所で急速充電電池を充電する急速充電電池用充電システムにおいて、急速充電電池用の充電装置と、急速充電電池の劣化状態と充電レベルを測定し、表示する測定表示装置とを有する充電処理装置と、ユーザ情報を格納したデータベースと課金装置とを有する充電情報センターとを備え、ユーザが充電処理装置を使用すると、充電処理装置と充電情報センターとで通信網を介して通信が行われることを特徴とする、急速充電電池用充電システムにある(第2発明)。

本発明は、また、前記第2発明の急速充電電池用充電システムにおいて、充電情報センターは、ユーザの急速充電電池の劣化状態を管理する管理装置を備え、管理装置は、急速充電電池の劣化状態が所定のレベル以下になると、充電処理装置を介して報知することを特徴とする、急速充電電池用充電システムにある(第3発明)。

本発明は、また、前記第1発明又は第2発明の急速充電電池用充電システムに おいて、急速充電電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極ならびに負極と 、リチウム塩および有機溶媒を含有する非水電解液とを有する非水電解質二次電 池であることを特徴とする、急速充電電池用充電システムにある(第4発明)。

本発明は、また、前記第4発明の急速充電電池用充電システムにおいて、急速 充電電池は、充電反応が完了した後、急速充電電池に充電電流が流れた時、電子 の移動だけを起こして、電極活物質自体を変化させない機能を有することを特徴 とする、急速充電電池用充電システムにある(第5発明)。

本発明は、また、前記第5発明の急速充電電池用充電システムにおいて、電解液が、正極で酸化される物質を含み、該物質が正極でリチウム放出反応とは異なる酸化反応を起こす非水電解質二次電池であることを特徴とする、急速充電電池用充電システムにある(第6発明)。

本発明は、また、前記第6発明の急速充電電池用充電システムにおいて、電解

液が、正極で酸化される物質を含み、該物質が正極でリチウム放出反応とは異なる酸化反応を起こすとともに、負極でリチウムの吸蔵反応とは異なる還元反応が 生じる非水電解質二次電池であることを特徴とする、急速充電電池用充電システムにある(第7発明)。

本発明は、また、前記第4発明の急速充電電池用充電システムにおいて、充電装置は、電流値(X アンペア、 $X \ge 0$ A)および充電時間(t 秒、 $t \ne 0$ 秒)が規定された充電パターン(P)を P_1 [X_1 , t_1] $\rightarrow P_2$ [X_2 , t_2] $\rightarrow P_3$ [X_3 , t_3] $\cdots \rightarrow P_n$ [X_n , t_n] $\rightarrow P_{n+1}$ [X_{n+1} , t_{n+1}] (ここで、n は 1 以上の整数を示す)と種々組み合わせて充電する場合に、連続する充電パターン(P)の電流値(X アンペア)が互いに異なるようにしたことを特徴とする急速充電電池用充電システム(第8発明)。

本発明は、また、前記第8発明の急速充電電池用充電システムにおいて、充電 装置は、直流定電流充電および/または定電圧充電とを複合したことを特徴とす る急速充電電池用充電システムである(第9発明)。

[0005]

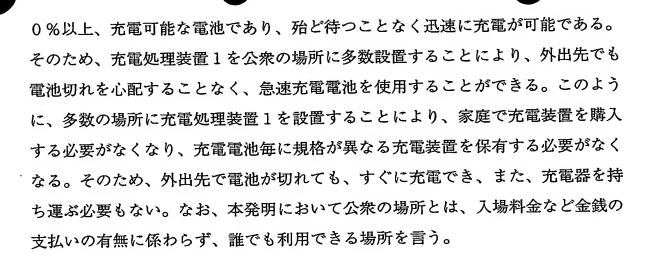
【発明の実施の形態】

以下、図面を用いて本発明の実施の形態を説明する。

[0006]

<イ>急速充電電池用充電システム

急速充電電池用充電システムは、急速充電が可能な電池の利用を助けるものであり、外出先でも簡単に迅速に充電できるシステムである。急速充電電池用充電システムは、コンビニエンスストア、ショッピングセンター、駅、電車、喫茶店、イベントホール、コンサートホール、スタジアム、レストラン、遊園地など公衆の場所に配置される充電処理装置を備えている。また、急速充電電池用充電システムは、例えば図1に示すように、充電情報センター2を備え、喫茶店31、駅32、電車33などの公衆の場所に配置されている充電処理装置1と通信網3を介して通信が可能になっている。急速充電電池は、10分程度以内、好ましくは5分以内に電池容量の60%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは9



[0007]

<ロ>充電処理装置

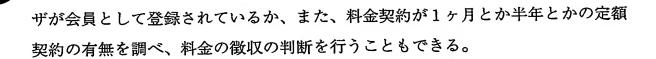
充電処理装置1は、公衆の場所などに多数設置されるものであり、充電装置11を備えており、必要に応じて、測定表示装置12や料金徴収装置13を備えている。充電装置11は、急速充電電池を急速に充電する装置であり、ほぼ10分以内、好ましくは5分以内に、電池容量の60%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上を充電できる装置である。

[0008]

測定表示装置12は、急速充電電池の充電状態および急速充電電池の劣化状態を測定する装置であり、急速充電電池の充電状態および劣化状態を表示してユーザに報知することができる。電池の劣化状態が所定レベル以下の場合、充電を停止する。測定表示装置12は、充電装置で充電中に劣化状態を測定し、且つ充電前の電池に入っている電気量および充電後の電気量を測定することができる。急速充電電池のユーザは、現在の電池内の電気量を知ることが出来、電池が使用不能になる前に劣化状態を知ることができるので、安心して電池を使用することができる。

[0009]

料金徴収装置13は、充電処理装置1の使用料を払うものである。使用料は、 充電に使用した電気量あるいはエネルギー量に比例したり、また、使用毎の定額 制とする。又は、料金徴収装置13は、充電情報センター2と通信を行い、ユー



[0010]

<ハ>充電情報センター

充電情報センター2は、充電処理装置1と通信網3を介して通信を行い、例えば急速充電電池の管理や充電処理装置1の使用料の課金などを行うことができる。充電情報センター2には、急速充電電池のユーザを会員として登録する。会員登録は、ユーザが機器購入時、電池購入時など、登録申込みにより行われる。充電情報センター2には、会員名、使用している電池の種類などを記憶するデータベース21を備えている。

[0011]

データベース21は、例えば表1のように、電池の会員名、住所、電話番号、 識別番号、ID、パスワード、機器毎にIPアドレスが割り振られている場合は 、そのIPアドレス、使用している電池の種類と番号、電池の劣化状態、及び、 課金方法のデータを備えている。同一の会員が複数の急速充電電池を使用してい ると、電池の番号ごとに管理できる。

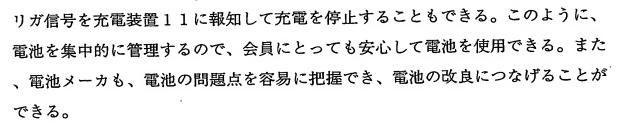
[0012]

【表1】

会員名	住所	電話番号	電池の種類・番号	電池の劣化状態	課金方法

[0013]

会員が充電処理装置1を利用すると、通信網3を介して充電情報センター2と通信が行われる。管理装置22は、会員名、電池の種類・番号、測定表示装置12で測定した電池の劣化状態を受信し、データベース21の所定の欄に記憶する。管理装置22は、電池の劣化状態が所定レベル以下の場合、測定表示装置12に劣化状態を通知してユーザに報知することもできる。また、充電を停止するト



[0014]

課金装置23は、料金徴収装置13と情報の交換を行ったり、又は料金徴収装置13に代わることもできる。課金装置23は、従量制と定額制などに対応する課金システムを持つことができ、従量制の場合、充電処理装置1から携帯電話番号、クレジットカード、IPアドレス、電子マネーなどの情報を受け、自動的に課金することができる。また、定額制の場合、会員に対して一定期間ごとに定額料金を徴収する。また、課金装置23は、必要に応じて、料金徴収装置13とデータの交換をする。課金装置23は、例えば「料金算出」の変数を料金徴収装置13に送り、充電料を変更することもできる。

[0015]

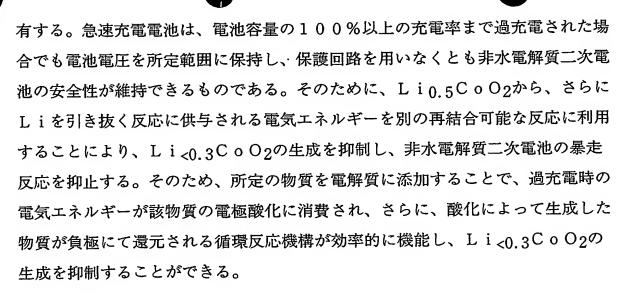
<ニ>充電処理装置の使用

急速充電電池並びにその電池を搭載している機器などを所有している人は、公 衆の場所に設置された充電処理装置 1 を使用して急速充電電池を充電する。急速 充電が可能なので、例えば、買い物に電動アシスト自転車で出かけ、買い物して いる間に充電することができる。充電処理装置は、料金徴収装置によりその場で 徴収したり、又は、会員の場合、通信網で充電情報センターに接続し、充電分だ け、銀行口座などから引き落としたり、また、定額制で前もって徴収したりする

[0016]

<ホ>急速充電電池

急速充電電池は、急速に充電できる電池であれば、特に制限されるものではない。急速充電電池は、例えば、充電反応が完了した後、急速充電電池に充電電流が流れた時、電子の移動だけを起こして、電極活物質自体を変化させない機能を



[0017]

急速充電電池は、図2に示されるように、定格容量に対して過剰に充電しても、電池電圧の上昇を抑制でき、しかも、電池表面の温度の上昇も抑制できる(詳しくは、特願2002-157191参照)。

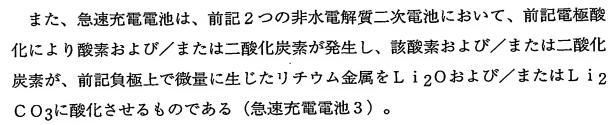
[0018]

急速充電電池は、具体的には、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料およびバインダーポリマーを含んでなる正極ならびに負極と、これらの正負両極を隔離する1枚以上のセパレータと、リチウム塩および有機溶媒を含有する非水電解液とを含み、前記電解液が、電池電圧4.1~5.2 Vの電位間において前記正極で酸化される物質を含み、該物質が正極でリチウム放出反応とは異なる酸化反応を起こす非水電解質二次電池である(急速充電電池1)。

[0019]

また、急速充電電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料およびバインダーポリマーを含んでなる正極ならびに負極と、これらの正負両極を隔離する1枚以上のセパレータと、リチウム塩および有機溶媒を含有する非水電解液とを含み、前記電解液が、電池電圧4.1~5.2 Vの電位間において前記正極で電極酸化される物質を含み、該物質が前記正極でリチウム放出反応とは異なる酸化反応を起こすとともに、前記負極でリチウムの吸蔵反応とは異なる還元反応が生じる非水電解質二次電池である(急速充電電池2)。

[0020]



[0021]

また、急速充電電池は、上記非水電解質二次電池において、前記 Li_2CO_3 および/または Li_2O が、前記負極で金属リチウムおよび/またはリチウムイオンに還元されるものである(急速充電電池4)。

[0022]

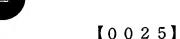
急速充電電池において、定格容量とは、非水電解質二次電池を所定の充電電圧まで、0.2 Cで定電流定電圧充電を行い、その後、所定の放電終止電圧まで、0.2 Cで定電流放電した場合の放電容量をいい、例えば、正極にLiCoO2、負極に易黒鉛化炭素材料を原料とするグラファイトを用いたリチウムイオン電池の場合、充電電圧は4.2 V、放電終止電圧は2.7 Vである。この正極での酸化反応は、電池電圧4.1~5.2 Vで起こるものであるが、4.1 V未満での酸化反応が起こると、定格容量が得られない虞があり、一方、5.2 Vを超えると、電池が、破裂する、発熱する可能性があり、より好ましい電池電圧は、4.2~4.8 Vである。

[0023]

別の観点からは、上記正極での酸化反応は、定格容量の100%充電率以上で 生じるものであるが、特に、150%充電率以上で上記酸化反応が生じることが 好ましい。

[0024]

より具体的には、上記電極酸化が参照極A $1 O_x$ に対して $1.40 \sim 1.60$ V の範囲で起こることが好ましく、1.40 V 未満では、上記電極酸化反応が、 L i C o O $2 \rightarrow$ L i 0.5 C o O 2 の充電反応と同時、またはそれ以前で生じ、定格容量が得られないという虞があり、1.60 V を超えると、上記電極酸化反応が起こる前に、L i 0.5 C o O $2 \rightarrow$ L i < 0.3 C o O 2 の反応が生じ、正極活物質の可逆性が失われ、不安定な高酸化物が生成し、電池が暴走する可能性がある。



また、標準水素電位(SHE)を基準とした場合は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネートおよびジエチルカーボネートから選ばれる1種または2種以上の有機溶媒中、298.15K,101.325 Paの常温常圧条件下で、標準水素電位(SHE)に対して1.05~1.61 Vの範囲で電極酸化が起こることが好ましい。

[0026]

この場合にも、1.05 V未満では、上記電極酸化反応が、 $LiCoO_2 \rightarrow Li_{0.5}$ CoO₂の充電反応と同時、またはそれ以前で生じ、定格容量が得られない 虞があり、1.61 Vを超えると、上記電極酸化反応が起こる前に、 $Li_{0.5}$ CoO₂ \rightarrow $Li_{<0.3}$ CoO₂ の 反応が生じ、正極活物質の可逆性が失われ、不安定な 高酸化物が生成し、電池が暴走する可能性がある。これらの点を考慮すると、1 $40 \sim 1.60$ V の範囲で電極酸化が起こることが好ましい。

[0027]

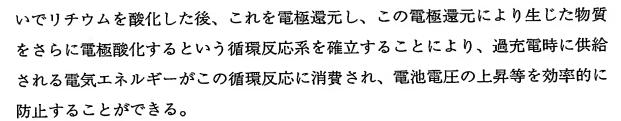
また、電池の表面温度としては、上記問題が生じない程度であれば限定はないが、表面温度が120 \mathbb{C} 以上になると、電池が熱暴走する可能性が高くなるため、過充電時の電池の表面温度は120 \mathbb{C} 未満とすることが好ましく、より好ましくは90 \mathbb{C} 未満、さらに好ましくは70 \mathbb{C} 未満である。

[0028]

さらに、正極での酸化反応後に、負極においてリチウムの吸蔵反応とは異なる 還元反応が生じることが好ましい。このような正極での酸化反応および負極での 還元反応の種類については、特に限定されるものではないが、具体例を挙げると 、電極酸化により酸素および/または二酸化炭素が発生し、該酸素および/また は二酸化炭素が、前記負極上で微量に生じたリチウム金属をLi₂Oおよび/ま たはLi₂CO₃に酸化させ、さらに、充電時に供給される電気エネルギーにより 、上記Li₂CO₃および/またはLi₂Oが、負極で金属リチウムおよび/また はリチウムイオンに電極還元されることが好ましい。

[0029]

このように電極酸化により生じた酸素、二酸化炭素により、電荷移動を伴わな



[0030]

一方、過充電時に電池電圧の上昇を防止することができたとしても、この間に電極が不可逆反応を受ける等により劣化すれば、電池として機能しなくなる可能性が高くなる。このため、25℃で正極の理論容量に対する充電電流率、かつ、1.00℃以下の電流で充電を行う際、下記式の充電率L%まで正極および負極の劣化が生じないことが好ましい。

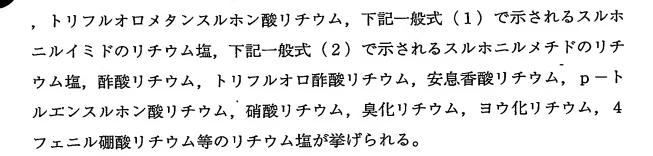
充電率L(%)=(理論容量) \times 5 \times (充電電流率C) $^{-0.5}\times$ 100 なお、上記理論容量は、LiCoO₂を正極活物質として用いた場合、LiCoO₂ \rightarrow 0.5Li $^{+}$ +Li_{0.5}CoO₂+0.5e $^{-}$ に相当する電気容量を示す。

[0031]

非水電解質二次電池に用いられるセパレータとしては、電極反応により電池電圧を4.1~5.2 Vに制御可能であれば、特に限定されるものではないが、空孔率40%以上のものを用いることが好ましい。ここで空孔率が40%未満であると、電解質中の物質が正負極間をスムーズに移動できなくなり、上述した循環反応の進行が妨げられる虞がある。したがって、空孔率は正負極間を隔離できる限度において、できるだけ高いものが好ましく、特に60%以上であることが好ましい。また、セパレータの材質も特に限定はないが、セルロース、ポリプロピレン、ポリエチレンおよびポリエステルのいずれか1種以上を含んでなるものが好ましく、この場合にも空孔率は60%以上であることが好ましい。

[0032]

非水電解質二次電池の非水電解液は、リチウム塩と有機溶媒とを含んで構成されるものである。ここで、リチウム塩としては、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池に使用できるものであれば特に限定はなく、例えば、4フッ化硼酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム



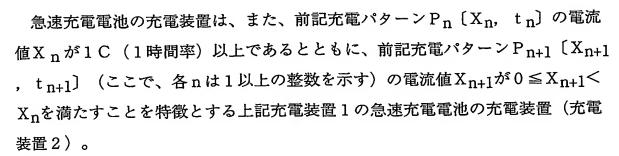
[0033]

<ヘ>充電装置

急速充電電池の充電装置は、特に制限されるものではないが、好ましくは、高レートでロスの少ない効率的な充電が可能であり、高速充電が可能であるとともに、電池のサイクル寿命および過充電時の安全性の向上を得るものが使用できる。即ち、急速充電電池の充電装置は、連続する充電パターンの電流値が異なるように設定された所定の直流電流パターン充電を行うことにより、特に、この場合に、少なくとも1つのパターンの電流値を1C以上とすることにより、電気エネルギーが効率よく化学反応に使用されるために充電の際のエネルギー利用率および充電効率が向上し、満充電までの時間を短縮できる。この充電の際、電極および電極活物質上に形成された不動態層を破壊し、充放電サイクル寿命を向上することができる(詳しくは、特願2002-157259参照)。

[0034]

[0035]



[0036]

急速充電電池の充電装置は、また、前記充電パターン P_n [X_n , t_n] の電流値 X_n が3C(0.33時間率)以上であるとともに、前記充電パターン P_{n+1} [X_{n+1} , t_{n+1}] (ここで、各nは1以上の整数を示す)の電流値 X_{n+1} が $0 \le X_n$ +1< X_n を満たすことを特徴とする上記充電装置1または2の急速充電電池の充電装置(充電装置3)。

[0037]

急速充電電池の充電装置は、また、前記充電パターン P_n [X_n , t_n] (ここで、n は 1 以上の整数を示す)の充電時間 t_n が 1 秒以下であることを特徴とする充電装置 $1\sim3$ のいずれか 1 の急速充電電池の充電装置(充電装置 4)。

[0038]

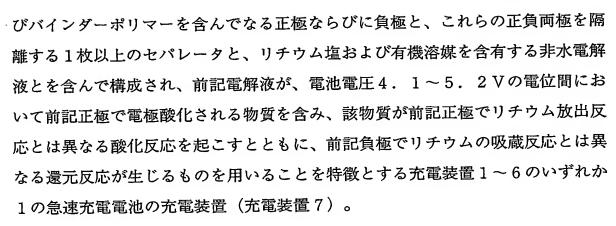
急速充電電池の充電装置は、また、直流定電流充電および/または定電圧充電とを複合したことを特徴とする充電装置1~4のいずれか1の急速充電電池の充電装置(充電装置5)。

[0039]

急速充電電池の充電装置は、また、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料およびバインダーポリマーを含んでなる正極ならびに負極と、これらの正負両極を隔離する1枚以上のセパレータと、リチウム塩および有機溶媒を含有する非水電解液とを含んで構成され、前記電解液が、電池電圧4.1~5.2 Vの電位間において前記正極で酸化される物質を含み、該物質が正極でリチウム放出反応とは異なる酸化反応を起こすものを用いることを特徴とする充電装置1~5のいずれか1の急速充電電池の充電装置(充電装置6)。

[0040]

急速充電電池の充電装置は、また、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料およ



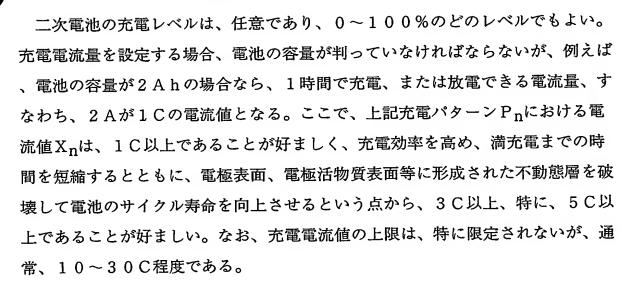
[0041]

急速充電電池の充電装置についてさらに詳しく説明する。充電装置は、リチウムを吸蔵・放出する材料およびバインダーポリマーを含んでなる正極ならびに負極と、これらの正負極間を隔離する少なくとも一枚のセパレータと、リチウム塩を含有する非水電解質とを含んで構成される急速充電電池を、電流値(Xアンペア、 $X \ge 0$ A)および充電時間(t 秒、 $t \ne 0$ 秒)が規定された充電パターン(P)を P_1 [X_1 , t_1] $\rightarrow P_2$ [X_2 , t_2] $\rightarrow P_3$ [X_3 , t_3] $\cdots \rightarrow P_n$ [X_n , t_n] $\rightarrow P_{n+1}$ [X_{n+1} , t_{n+1}] (ここで、n は 1 以上の整数を示す)と種々組み合わせて充電する場合に、連続する充電パターン(P)の電流値(Xアンペア)が互いに異なることを特徴とするものである。つまり、 P_n 、 P_{n+1} 、 P_{n+2} の電流値 Xアンペアである、 X_n 、 X_{n+1} 、 X_{n+2} の関係は、 $X_n \ne X_{n+1}$ 、 $X_{n+1} \ne X_{n+2}$ 2とする。

[0042]

一方、連続しない X_n 、 X_{n+2} の関係は、 $X_n=X_{n+2}$ でも $X_n \neq X_{n+2}$ のいずれでもよい。これらの電流値の大小関係は、特に限定されるものではないが、大きな電流値 X_n で充電を行い、電極および電極活物質上に形成された不動態層を破壊する際、電極および電極活物質に大きなエネルギーが与えられ、微視的には電極および電極活物質が高温となると考えられるため、次の充電パターンの電流値 X_{n+1} を X_n よりも小さく設定し、先の充電による発熱を緩和させるという点から、 $X_n > X_{n+1}$ であることが好ましい。なお、それぞれの充電パターン P_n の充電時間 t_n は、0 秒以外である。

[0043]



[0044]

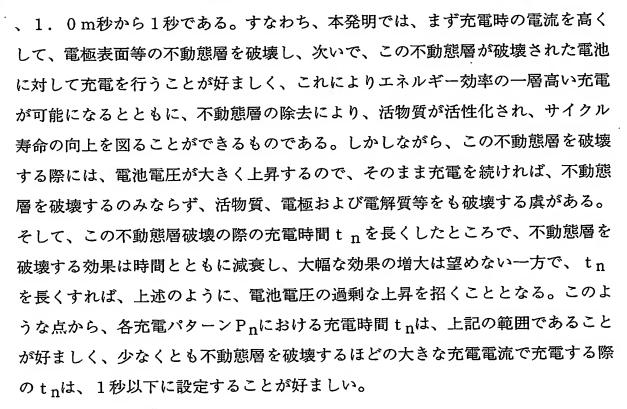
特に、充電パターン P_n における充電電流値 X_n が3 C以上であるとともに、充電パターン P_{n+1} における充電電流値 X_{n+1} が0 Aであることが好ましい。このように、充電電流値 X_{n+1} を0 Aとしてパルス型充電を行うことで、非水電解質二次電池の電圧の過剰な上昇を防止しつつ、エネルギー効率のよい充電が可能となり、その結果、満充電までの時間をより一層短縮することもできる。

[0045]

さらに、上記充電パターン P_n における充電電流値 X_n が1 C以上であるとともに、充電パターン P_{n+1} における充電電流値 X_{n+1} が0 Aであるパルス型の充電を行う際には、充電時に電池電圧が3. 0 V、特に4. 2 Vを超えることが好ましい。実際、設定した充電電流値 X_n によっては、1 0 V付近まで電池電圧が上昇する場合もあるが、その後に、 X_{n+1} が0 Aという充電休止状態にすることで、電池電圧の過剰な上昇を抑制することができる。したがって、従来の充電方法のように定格満充電電圧、多くは4. 2 Vを超えないように厳密に制御する必要性が少ないだけでなく、電流値 X_n として大きな電流を用い、エネルギー効率のよい充電が可能となり、結果的に満充電までの時間を短縮することができる。なお、充電→休止→充電の間欠充電も好適に用いることができる。

[0046]

また、上記充電パターン P_n における充電時間 t_n は、特に限定されるものではないが、10 秒以下、特に、1.0 m秒から10 秒が好ましく、より好ましくは



[0047]

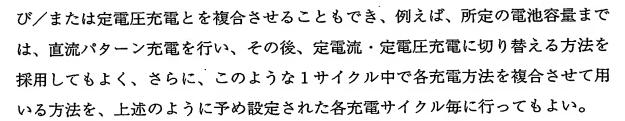
また、通常、二次電池は、数百回から500回程度の繰り返し充放電をして用いられるものであるが、この場合に、上述した充電装置の充電方法(以下、直流パターン充電方法という)を各充電サイクル時に毎回行うことができることはもちろんであるが、上記直流パターン充電方法と従来より行われている定電流充電および/または定電圧充電とを複合して用いることもできる。

[0048]

このように各充電方法を複合して用いる場合、その複合の仕方は特に限定されるものではないが、上記直流パターン充電を、予め設定したサイクル毎に行う方法、例えば、基本的には定電流・定電圧充電を行い、50サイクルに1回直流パターン充電を行う方法、として用いることができる。このような複合方法を用いることで、直流パターン充電を行う際に、電極活物質等に生じた不動態層を破壊し、活物質を再活性化させることができ、効率のよい充電が可能になる上、電池のサイクル寿命を延ばすことができる。

[0049]

また、一回の充電サイクルにおいて、上記直流パターン充電と定電流充電およ



[0050]

この場合、特に、充電開始時に上記直流パターン充電を行って、電極活物質等に生じた不動態層を破壊し、続いて、定電流・定電圧充電に切り替える方法を用いることで、充電効率の向上を図りつつ、電池のサイクル寿命を向上させることができる。また、充電効率のよい直流パターン充電を併用することで、定電流・定電圧充電のみで充電する場合よりも、満充電までの時間を短縮することもできる。

[0051]

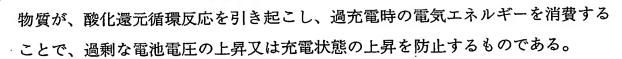
上述した直流パターン充電は、リチウムを吸蔵・放出する材料およびバインダーポリマーを含んでなる正極ならびに負極と、これらの正負極間を隔離する少なくとも一枚のセパレータと、リチウム塩を含有する非水電解質とを含んで構成される非水電解質二次電池の充電方法として広く用いることができるが、特に、電解液に、電池電圧4.1~5.2 Vの電位間において正極で酸化される物質を含有させ、該物質が正極でリチウム放出反応とは異なる酸化反応を起こすもの、好ましくは、さらに、負極でリチウムの吸蔵反応とは異なる還元反応が生じる非水電解質二次電池に好適に用いることができる。

[0052]

すなわち、当該二次電池は、満充電以上に充電した場合であっても、電池電圧の過剰な上昇を招来しないので、上記直流パターン充電を行う際に、電池電圧の上昇を通常の二次電池ほど気にすることなく、より高い電流値 X_n (A)で充電できるため、充電のエネルギー効率をより一層向上できる結果、通常の二次電池よりも高速充電が可能となるとともに、サイクル寿命の向上をより一層図ることができる。

[0053]

このような過充電特性に優れた二次電池は、電解液に添加した電極酸化される



[0054]

しかしながら、正極および負極で生じる酸化還元循環反応も、電極や電極活物 質上に上述した不動態層が形成されると、著しく反応活性が低下する場合がある

[0055]

例えば、満充電に近い状態で、電池を一定時間放置し、再び、充電,過充電を 行うと、酸化還元反応が円滑に進行せず、過充電域で電池電圧が上昇する現象が 見られることがある。

[0056]

これは、不動態層によって酸化還元循環反応が円滑に進行しないためであると 考えられるが、この場合にも、本発明の直流電流パターン充電を行うことで、上 記問題を解決することができる。

[0057]

すなわち、上記過充電特性に優れた二次電池を、満充電に近い状態、例えば、 充電率60%程度以上、電池電圧で3.8 V程度以上まで充電した後、一定時間 、例えば、15~30時間放置した後に、再び充電を行う際には、少なくとも再 充電開始時に、上記直流パターン充電方法により充電を行うことが、安全性の向 上を図る点から、好ましい。

[0058]

上記過充電特性に優れた非水電解質二次電池において、電極酸化反応は、定格容量の100%充電率以上で生じればよいが、電池の定格容量を確保し、かつ、活物質の可逆性が失われないように電極酸化反応を生じさせるという点を考慮すると、特に、150%充電率以上で電極酸化反応が生じることが好ましい。

[0059]

以下、急速充電電池の実施例を説明する。

[0060]



撹拌機、温度計および冷却管を備えた反応器に、予め加熱脱水したポリカプロラクトンジオール(プラクセル220N、ダイセル化学工業(株)製)64.34重量部と、4,4′ージフェニルメタンジイソシアネート28.57重量部とを仕込み、窒素気流下、120℃で2時間撹拌・混合した後、1,4ーブタンジオール7.09重量部を加えて、同様に窒素気流下、120℃にて反応させた。反応が進行し、反応物がゴム状になった時点で反応を停止した。その後、反応物を反応器から取り出し、100℃で12時間加熱し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認した後加熱を止め、固体状のポリウレタン樹脂を得た。

[0061]

得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量(Mw)は 1.71×10^5 であった。このポリウレタン樹脂 8 重量部をN-メチルー2-ピロリドン 92 重量部に溶解することによって、ポリウレタン樹脂溶液を得た。

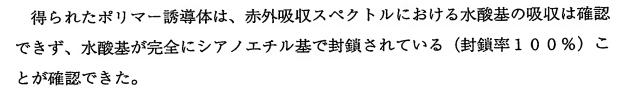
[0062]

<ロ>ポリビニルアルコール誘導体の合成 [合成例2]

撹拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール(平均重合度 500, ビニルアルコール分率 98%以上) 3 重量部と、1, 4 - ジオキサン 2 0 重量部と、アクリロニトリル 1 4 重量部とを仕込み、撹拌下で水酸化ナトリウム 0. 1 6 重量部を水 1 重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、25 $\mathbb C$ で 1 0 時間撹拌した。

次に、イオン交換樹脂(商品名;アンバーライト IRC-76, オルガノ株式会社製)を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に50重量部のアセトンを加えて不溶物を濾別した。アセトン溶液を透析膜チューブに入れ、流水で透析した。透析膜チューブ内に沈殿するポリマーを集めて、再びアセトンに溶解して濾過し、アセトンを蒸発させてシアノエチル化された合成例1のPVA誘導体を得た。

[0063]



[0064]

得られたPVAポリマー3重量部をジオキサン20重量部とアクリロニトリル 14重量部に混合した。この混合溶液に水酸化ナトリウム0.16重量部を1重 量部の水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を加えて、25℃で10時間撹拌した。

[0065]

次に、イオン交換樹脂(商品名;アンバーライト IRC-76, オルガノ (株)製)を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に50重量部のアセトンを加えて不溶物を濾別した。濾過後のアセトン溶液を透析膜チューブに入れ、流水で透析し、透析膜チューブ内に沈殿するポリマーを集めて、再びアセトンに溶解して濾過し、アセトンを蒸発させてシアノエチル化されたPVAポリマー誘導体を得た。

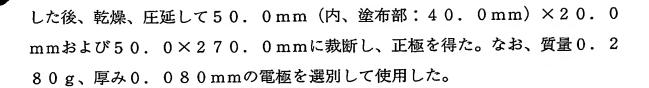
[0066]

得られたポリマー誘導体は、赤外吸収スペクトルにおける水酸基の吸収は確認できず、水酸基が完全にシアノエチル基で封鎖されている(封鎖率100%)ことが確認できた。

[0067]

<ハ>正極の作製

正極活物質であるLiCoO2 (正同化学 (株) 製)、導電材であるケッチェンブラックEC (ライオン (株) 製)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF1300、呉羽化学 (株) 製)、合成例1のポリウレタン (PU)を、それぞれ質量配合比100.0:4.35:4.13:2.72の比率で混合し、さらに1ーメチルー2ーピロリドン (NMP、LiCoO2100に対して質量比56.74) (和光純薬工業 (株) 製)に溶解し、分散・混合させてスラリーを作製した。このスラリーをアルミシート (厚さ0.020mm、日本製箔 (株) 製)に塗布



[0068]

<ニ>負極の作製

負極活物質であるMCMB (大阪ガスケミカル (株) 製)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF900、呉羽化学 (株) 製)を、それぞれ質量配合比100.0:8.70の比率で混合し、さらにNMP (MCMB100に対して質量比121.7)に溶解し、分散・混合させてスラリーを作製した。このスラリーを銅箔(厚さ0.010mm、日本製箔(株)製)に塗布した後、乾燥、圧延して50.0mm (内、塗布部:40.0mm)×20.0mmに裁断し、負極を得た。

[0069]

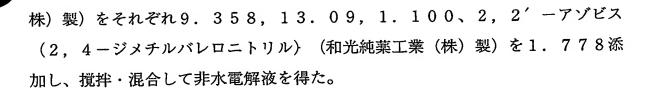
<ホ>電極群の作製

セルロースセパレータ(厚さ0.035mm、TF40-35、日本高度紙工業 (株) 製)を 54.0×22.0 mmに裁断したもの2枚を介して上述の正極 2枚、負極2枚を組み、電極群を得た。

[0070]

<^>電解質溶液の作製

LiPF6 (キシダ化学 (株) 製、1.0 Mエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート=1/1溶液)から、LiPF6の1.0 M溶液(エチレンカーボネート (EC):ジエチルカーボネート (DEC):プロピレンカーボネート (PC):ビニレンカーボネート (VC) =100.0:157.1:28.57:2.857 (質量比))を調製した。続いて、この溶液中のECの質量100に対して合成例2のポリビニルアルコール誘導体を1.00、NKエステル M-20G (モノメタクリレート),NKエステル 9G (ジメタクリレート),NKエステル 1MPT (トリメタクリレート)(いずれも、新中村化学工業(



[0071]

<ト>急速充電電池の作製

上記のように作製した電極群の外径長を測定し、計算による体積に対して等しい容量 (100.0vol%) の上記電解質溶液を注液した後、約76Torrに減圧し、ラミネートパッキングして、非水電解質二次電池を得た。

[0072]

この二次電池について、電池の正極活物質のファラデー反応

LiCoO₂→Li_xCoO₂+ (1-x) Li⁺+ (1-x) e⁻ におけるx=0. 5に対応する電気容量の理論値137mAh/gより算出した上記正極活物質の容量を電池容量とし、これを充電状態100.0%とした(約36.0mAh)。

[0073]

この急速充電電池に対して初期充電として0.01 Cの電流率で1.50 Vまで、さらに、0.05 Cの電流率で3.20 Vまで充電した後、55 \mathbb{C} で2 時間、さらに80 \mathbb{C} で30分間エージングを行い、電解質をゲル化させた。次に、設定電圧4.20 V、0.10 Cの電流終止で定電流一定電圧充電、休止1 時間、1.00 Cで3.0 V終止の定電流放電、休止1 時間を1 サイクルとし、これを3 サイクル行い、さらに、0.20 Cの電流率で2.75 Vまで定電流放電した時点で電池サンプルの初期状態(SOC=0%)とした。

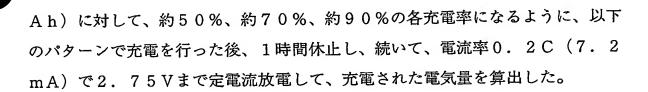
[0074]

以下、実施例の電池の充電方法を説明する。

[0075]

<イ>充電方法

実施例で作製した二次電池について、0%充電率から、定格容量(36.0m



[0076]

<ロ>実施例1の充電方法

パターン $Pa: P_1$ [1627.2mA (45.2C)、4.0m秒] $\rightarrow P_2$ [0A (0C)、12.0m秒] $\rightarrow P_1 \rightarrow P_2 \rightarrow \cdots$ という連続パターンで、約50%、約70%、90%分の電気量を充電した。90%分充電するに要した時間は、300秒 (5分) であった。

[0077]

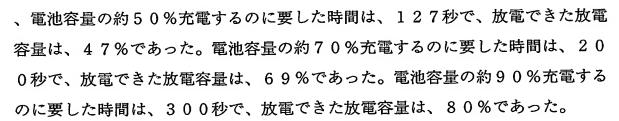
<ハ>実施例2の充電方法

パターンPa: P_1 [1627.2 mA (45.2 C)、4.0 m秒] $\rightarrow P_2$ [0A (0C)、12.0 m秒] $\rightarrow P_1 \rightarrow P_2 \rightarrow \cdots$ のパターンで、57.8%分の電気量を充電し、その後に、パターンPb: P_3 [1548 mA (43C)、2.0 m秒] $\rightarrow P_4$ [0A (0C)、8.0 m秒] $\rightarrow P_3 \rightarrow P_4 \rightarrow \cdots$ のパターンで、23.7%分の電気量を充電し、その後に、パターンPc: P_5 [1407.6 mA (39.1C)、1.0 m秒] $\rightarrow P_6$ [0A (0C)、5.0 m秒] $\rightarrow P_5 \rightarrow P_6 \rightarrow \cdots$ のパターンで、9.0%分充電した。トータルでは、90.5%分の電気量を充電した。90.5%分充電するのに要した時間は、310秒 (5分10秒)であった。

[0078]

<ニ>放電特性

実施例1、実施例2の方法で充電した電池を、電流率0.2 Cで(7.2 m A)で2.75 Vまで定電流放電して、充電された電気量を算出した。図3 にその結果を示す。横軸は、充電に要した時間(秒)を示し、縦軸は、電池の定格容量に対する放電容量を百分率で示した。この結果から分かるように、実施例1では



[0079]

実施例2では、電池容量の約90.5%充電するのに要した時間は、310秒で、放電できた放電容量は、84%であった。

[0800]

<ホ>充電結果

実施例では、45Cから30Cという高い電流率の充電と休止という直流パターン充電を行っているため、充電効率が高まり、90%の容量に到達するまでの所要時間は約5分と急速な充電が可能であった。

【発明の効果】

本発明は、次のような効果を得ることができる。

< イ > 本発明は、急速充電が可能な充電電池を充電するための充電システムを提供できる。

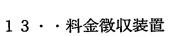
<ロ>また、本発明は、充電電池の充電を公衆の場所で行えるようにすることにある。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】 急速充電電池用充電システムの説明図
- 【図2】急速充電電池の過充電時電圧と電池温度の説明図
- 【図3】充電時間と放電量の関係の説明図

【符号の説明】

- 1・・・充電処理装置
- 11・・充電装置
- 12・・測定表示装置



2・・・充電情報センター

21・・データベース

22・・管理装置

23・・課金装置

3・・・通信網

31・・喫茶店

32 · · 駅

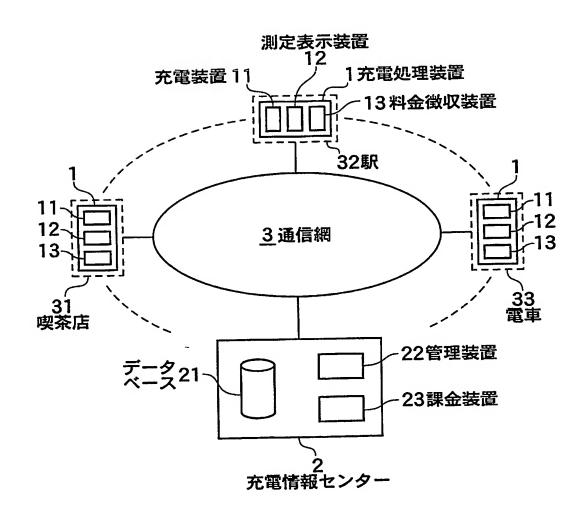
33・・電車



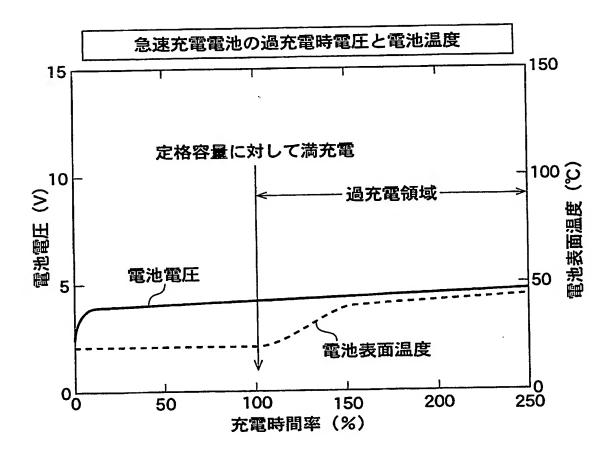
【書類名】

図面

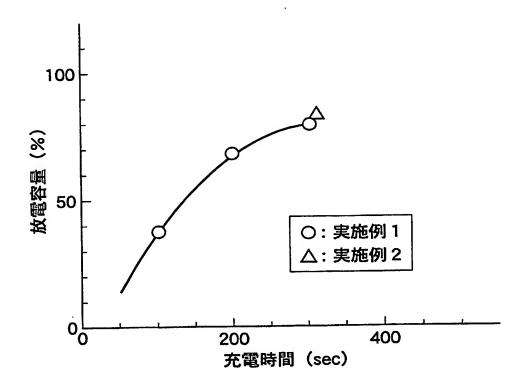
【図1】



`【図2】



【図3】





【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 急速充電が可能な充電電池を充電するための充電システムを提供する こと。

【解決手段】 公衆の場所で急速充電電池を充電する急速充電電池用充電システムにおいて、急速充電電池用の充電装置と、急速充電電池の充電状態および急速充電電池の劣化状態を測定し、表示する測定表示装置と、充電料金を徴収する料金徴収装置とを備え、急速充電電池の劣化状態を表示する、急速充電電池用充電システム。

【選択図】

図 1





認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-237072

受付番号 50201213754

書類名 特許願

担当官 第四担当上席 0093

作成日 平成14年 8月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 8月15日

次頁無



侍願2002-237072

出願人履歴情報

識別番号

[000004374]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋横山町3番10号

氏 名

日清紡績株式会社

2. 変更年月日

1993年 3月30日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号

氏 名

日清紡績株式会社